

1/7/1

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013782692 **Image available**

WPI Acc No: 2001-266903/ 200128

Adhesive system comprising a cationic- and radical initiator and cationically/radically polymerizable component is useful for bonding radically and/or cationically curable materials to teeth

Patent Assignee: ESPE DENTAL AG (ESPE-N)

Inventor: GRUPP H M; GUGGENBERGER R; LUCHTERHANDT T

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19937093	A1	20010208	DE 1037093	A	19990806	200128 B

Priority Applications (No Type Date): DE 1037093 A 19990806

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 19937093 A1 9 A61K-006/08

Abstract (Basic): DE 19937093 A1

NOVELTY - The use of an adhesive system (I), comprising:

(A) a cationic initiator and a radical initiator; and
(B) a cationically and radically polymerizable component, for the bonding of radically and/or cationically curable materials onto water-containing hard tissue, is claimed.

USE - The adhesive system (I) is useful in dental applications for bonding cationically curable filler material to teeth.

ADVANTAGE - The adhesive system (I) has improved adhesive strength.
pp; 9 DwgNo 0/0



⑯ **Offenlegungsschrift
DE 199 37 093 A 1**

⑯ Int. Cl. 7:
A 61 K 6/08
C 09 J 11/00
C 09 J 201/00
C 09 J 4/00
C 09 J 163/00
C 08 F 2/00
C 08 G 65/02
C 08 J 3/00

⑯ Aktenzeichen: 199 37 093.1
⑯ Anmeldetag: 6. 8. 1999
⑯ Offenlegungstag: 8. 2. 2001

DE 199 37 093 A 1

<p>⑯ Anmelder: ESPE Dental AG, 82229 Seefeld, DE</p> <p>⑯ Vertreter: Abitz & Partner, 81679 München</p>	<p>⑯ Erfinder: Luchterhandt, Thomas, Dr., 82152 Krailling, DE; Grupp, Hendrik M., Dipl.-Ing., 82205 Gilching, DE; Guggenberger, Rainer, Dr., 82211 Herrsching, DE</p> <p>⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:</p> <table> <tbody> <tr><td>DE</td><td>44 39 485 C2</td></tr> <tr><td>DE</td><td>197 42 980 A1</td></tr> <tr><td>DE</td><td>197 14 324 A1</td></tr> <tr><td>DE</td><td>197 14 320 A1</td></tr> <tr><td>DE</td><td>196 08 313 A1</td></tr> <tr><td>WO</td><td>99 62 460 A1</td></tr> <tr><td>WO</td><td>99 34 766 A1</td></tr> <tr><td>WO</td><td>99 03 444 A1</td></tr> <tr><td>WO</td><td>98 47 046 A1</td></tr> </tbody> </table> <p>Chemical Abstracts, Vol.132, Ref. 65463;</p>	DE	44 39 485 C2	DE	197 42 980 A1	DE	197 14 324 A1	DE	197 14 320 A1	DE	196 08 313 A1	WO	99 62 460 A1	WO	99 34 766 A1	WO	99 03 444 A1	WO	98 47 046 A1
DE	44 39 485 C2																		
DE	197 42 980 A1																		
DE	197 14 324 A1																		
DE	197 14 320 A1																		
DE	196 08 313 A1																		
WO	99 62 460 A1																		
WO	99 34 766 A1																		
WO	99 03 444 A1																		
WO	98 47 046 A1																		

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Adhäsivsysteme III
⑯ Die Erfindung betrifft die Verwendung von Adhäsivsystemen, enthaltend mindestens eine Komponente i), enthaltend mindestens ein System, das fähig ist, eine kationische Polymerisation zu starten, und ein System, das fähig ist, eine radikalische Polymerisation zu starten, und mindestens eine Komponente ii), die kationisch und radikalisch polymerisierbar ist, zur Befestigung von kationisch und/oder radikalisch härtenden Materialien auf Wasser enthaltendem Hartgewebe, wie beispielsweise Zahn.

DE 199 37 093 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Adhäsivsysteme auf Basis von kationisch und radikalisch härtenden Verbindungen und ihre Verwendung.

5 In polymerisierbaren Dentalmassen wurden bislang vorwiegend Methacrylat- und Acrylatmonomere verwendet. Besondere Aufmerksamkeit verdient das von Bowen beschriebene 2,2-Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]-propan (Bis-GMA) [US-A-3 066 112]. Mischungen dieses Methacrylats mit Triethylenglykoldimethacrylat dienen auch heute noch als Standardrezeptur für dentale plastische Direkt-Füllungswerkstoffe. Auch Methacrylderivate des zweifach formylierten Bis-(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decans haben sich als Monomere für Dentalcomposite bewährt [W. Gruber et al., DE-A-27 14 538; W. Schmitt et al., DE-A-28 16 823; J. Reiners et al., EP-A-0 261 520]. Ein wesentlicher Nachteil dieser Dentalmassen ist aber der durch die Polymerisation auftretende hohe Volumenschrumpf. Dieser kann beispielsweise durch den Einsatz von ringöffnenden Monomeren, wie zum Beispiel den kationisch härtenden Epoxiden, minimiert werden.

Über kationisch härtbare Epoxidmassen für dentale Anwendungen ist nur wenig bekannt: Das Patent US-A-5 556 896 beschreibt epoxidhaltige Massen, die notwendigerweise als schrumpfkompensierende Monomere Spiroorthocarbonate enthalten müssen. Bowen beschreibt eine Masse, enthaltend Quarzsand und ein aliphatisches Diepoxid (Bisphenol-A-diglycidylether), die im ausgehärteten Zustand angeblich gute Stabilität im Mundmilieu aufweist [J. Dent. Res. 35, 1956, 360-379]. Die Fa. Ciba beschreibt im Patent AT-A-204 687 Epoxid-Dentalmassen auf Basis von Bisphenol-A, die mittels Lewis-Säure-Katalysatoren ausgehärtet werden. Die Schriften DE-A-196 48 283, WO/96/3538 und WO/95/30402 beschreiben ebenfalls polymerisierbare Dentalmassen auf Basis von Epoxiden und deren Verwendung.

Obwohl es umfangreiche Erfahrungen mit Epoxiden und cycloaliphatischen Epoxiden gibt (US-A-2 716 123, US-A-2 750 395, US-A-2 863 881, US-A-3 187 018), sind solche Monomere und daraus formulierte kationisch polymerisierbare Massen mit den für dentale Anwendungen notwendigen Eigenschaften zu keinem Zeitpunkt kommerziell verfügbar gewesen. Ursächlich dafür ist wohl auch, daß bisher keine Adhäsivsysteme zur Befestigung von kationisch härtenden 25 Dentalmaterialien auf Hartgewebe gibt.

Zur Befestigung von dentalen Füllungsmaterialien auf (Meth-)Acrylatbasis – also radikalisch härtenden Systemen – werden sog. Adhäsivsysteme verwendet, die in teilweise komplizierter Anwendung akkurat verwendet werden müssen. Werden die – von System zu System sehr unterschiedlichen – Gebrauchsanweisungen der Hersteller nicht genauestens befolgt, so resultiert ein qualitativ sehr schlechter Verbund, der das dauerhafte Überleben der gesamten Restaurierung und insbesondere des Zahnes gefährdet.

30 Die Qualität dieser Adhäsivsysteme spiegelt sich in den folgenden Kriterien wieder:

- Vollständige Haftung an der Zahnhartsubstanz ohne Fehlstellen ("Versiegelung");
- Vollständige Haftung an dem Füllungsmaterial,
- Dauerhafter Verbund.

35 Man kann nicht davon ausgehen, daß ein kationisch vernetzendes Material auf einem radikalisch härtenden Adhäsivsystem eine für dentale Anwendung ausreichende Haftung zeigen kann, da die jeweiligen Vernetzungsreaktionen chemisch und physikalisch (also beispielsweise kinetisch) vollkommen unterschiedlich ablaufen.

40 Die WO/98/470 46 beschreibt photopolymerisierbare Mischungen auf Epoxidbasis, enthaltend ein Epoxidharz, ein lodoniumsalz, ein im sichtbaren Licht sensible Übertragungsmolekül und einen Elektronendonator und beansprucht deren Verwendung als dentales Adhäsivsystem. Es hat sich jedoch gezeigt, daß mit solchen Mischungen auf der Zahnhartsubstanz keine Haftung zu kationisch und/oder radikalisch härtenden Mischungen zu erzielen ist (siehe Vergleichsmischungen 1-3 der vorliegenden Schrift).

45 Auf dem Markt ist auch zu keiner Zeit ein Adhäsivsystem kommerziell erhältlich gewesen, das gleichzeitig für die Verwendung zur Befestigung von kationisch und/oder radikalisch härtenden Materialien auf der Zahnhartsubstanz indiziert ist.

50 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es Adhäsivsysteme zur Verfügung zu stellen, die fähig sind kationisch und/oder radikalisch vernetzende Materialien, auf Wasser enthaltenden Hartgewebe, wie beispielsweise Zahn, zur Haftung zu bringen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch Verwendung von Adhäsivsystemen, enthaltend mindestens eine Komponente i), enthaltend mindestens ein System, das fähig ist, eine kationische Polymerisation zu starten, und ein System, das fähig ist, eine radikalische Polymerisation zu starten, und mindestens eine Komponente ii), die kationisch und radikalisch polymerisierbar ist.

55 Ganz erstaunlicher Weise wurde gefunden und wird hier gezeigt, daß bei Zusatz von kationisch härtenden Verbindungsteilen in radikalischen Adhäsivsystemen die Haftung zu rein radikalisch härtenden Materialien nicht verschlechtert, sondern sogar über das bekannte Maß hinaus verbessert. Genauso überraschend wurde gefunden und wird hier gezeigt, daß sich bei der Verwendung oben genannter Adhäsivsysteme für kationisch härtende Materialien, auch hier eine sehr gute Haftung ergibt.

60 Es entsteht also in den erfindungsgemäßen Adhäsiven eine "Hybridmischung" aus kationischen und radikalischen Netzwerken, das sich für die Haftung aller zuvor genannten Materialien – und selbstverständlich auch für "Hybridmaterialien" aus kationisch und radikalisch härtenden Systemen – ganz hervorragend eignet. Ein weiterer für die Haftung förderlicher Effekt dieser Systeme, ist die Ausbildung der bei radikalisch vernetzenden Systemen bekannterweise entstehenden "Schmierschicht". Diese kommt durch die Sauerstoffinhibition zustande und sorgt für eine optimale Vermischung in der Grenzfläche zwischen Adhäsiv und Dentalmaterial.

65 Ein wesentlicher Vorteil der Erfindung ist einerseits für den praktisch arbeitenden Zahnarzt, daß er mit nur einem System mit allen verschiedenen aushärtenden Materialien arbeiten kann, und andererseits erst eine Möglichkeit zur Verwendung dieser Materialien geschaffen wird.

DE 199 37 093 A 1

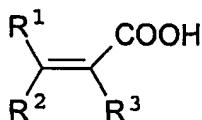
Im Folgenden wird die Erfindung näher beschrieben.

Die adhäsiven Mischungen, welche die beschriebenen Vorteile bei erfindungsgemäßer Verwendung aufweisen, enthalten als Bestandteil i) vorzugsweise 0,01 bis 94,90 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 80 Gew.-% eines Initiatorsystems, das fähig ist eine kationische Polymerisation zu starten und 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-% eines Initiatorsystems, das fähig ist eine radikalische Polymerisation zu starten, und als Bestandteil ii) vorzugsweise 0,1 bis 94,99 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 95,90 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 96,90 Gew.-% eines kationisch und radikalisch polymerisierbaren Materials.

In der Komponente i) kommen folgende kationische Initiatoren in Betracht:

– Ungesättigte Carbonsäuren, d. h. ein- oder mehrfach ungesättigte organische Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren, oder deren Vorstufen, die mit Wasser Säuren bilden können, wie z. B. Anhydride oder Säurechloride, insbesondere auch saure Methacrylsäureester oder Amide.

Bevorzugt werden ungesättigte Carbonsäuren der folgenden Formel:



in welcher bedeuten:

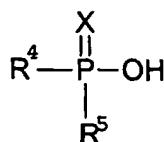
$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{C}_1\text{- bis C}_{25}\text{-Alkyl- oder -Cycloalkylreste, ggf. substituiert oder überbrückt mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder aromatische C}_6\text{- bis C}_{12}\text{-Reste oder heterocyclische C}_3\text{- bis C}_{12}\text{-Reste mit N, O, S, P und ggf. substituiert mit Halogen.}$

Ebenso können Säuren wie die 4-Methacryloxyethyltrimellitsäure oder ihre Anhydride (Takeyama, M, et al., J. Jap. Soc. f. Dent. App. A. Mat. 19, 179 (1978)), oder die Umsetzungsprodukte von Trimellitsäurechloridanhydrid mit aminischen, thiolischen oder hydroxylichen (Meth-)Acrylsäureestern, wie beispielsweise 2-Hydroxyethylenmethacrylat oder Methacryloxy-ethyl-o-phthalat verwendet werden.

– Ungesättigte Phosphor- und Phosphonsäuren.

Bevorzugt sind z. B. ungesättigte organische Ester der Monofluorphosphonsäuren, wie sie beispielsweise in der US-A-3 997 504 beschrieben sind, ungesättigte organische Ester von Säuren des Phosphors, die Chlor oder Brom direkt am Phosphor gebunden enthalten, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 058 483 beschrieben sind, ungesättigte organische Ester der Phosphorsäure, die als cyclische Pyrophosphate (Anhydride) vorliegen, wie sie beispielsweise in der DE-A-30 48 410 beschrieben sind, und ungesättigte organische Ester von Phosphor- oder Phosphonsäuren, wie sie beispielsweise in den DE-A-27 71 234 und DE-A-31 50 285 beschrieben sind. Genauso bevorzugt sind die hydrolysestabilen, polymerisierbaren Acrylphosphonsäuren der DE-A-197 46 708.

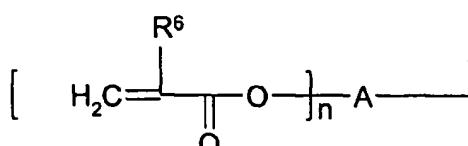
– Weiterhin sind geeignete phosphorsäuregruppenhaltige Monomere beispielsweise in den US-A-4 182 035, US-A-4 222 780, US-A-4 235 633, US-A-4 359 117 und US-A-4 368 043 sowie in der EP-A-0 084 407 beschrieben. Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Adhäsivmischungen ethylenisch ungesättigte Phosphorsäureester oder Phosphorsäureester gemäß folgender Formel verwendet:



in welcher bedeuten:

$\text{X} = \text{O}, \text{S},$

R^4 und R^5 unabhängig voneinander H , OH oder $\text{C}_1\text{- bis C}_{25}\text{-Alkyl- oder -Cycloalkylreste, ggf. substituiert oder überbrückt mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder aromatische C}_6\text{- bis C}_{12}\text{-Reste oder heterocyclische C}_3\text{- bis C}_{12}\text{-Reste mit N, O, S, P und ggf. substituiert mit Halogen, oder substituiert mit Acrylsäureestern, oder einen Rest der Formel}$



worin R^6 Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{- bis C}_6\text{-Alkyl}$ bedeutet und n eine ganze Zahl ≥ 1 ist, und A einen zweiwertigen $\text{C}_1\text{- bis C}_{25}\text{-Alkyl- oder -Cycloalkylrest, ggf. substituiert oder überbrückt mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder aromatische C}_6\text{- bis C}_{12}\text{-Reste oder heterocyclische C}_3\text{- bis C}_{12}\text{-Reste mit N, O, S, P und ggf. substituiert mit Halogen, bedeutet, mit der Maßgabe, daß der R}^6\text{ enthaltende Rest mindestens einmal vorhanden ist.}$

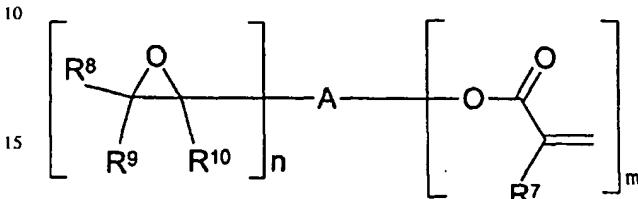
– Substituierte, ungesättigte Sulfonsäuren und deren Ester.

– Anorganische Säuren, wie Mineralsäuren, Supersäuren wie HSbF_6 oder HBF_4 , Lewissäuren wie BF_3 -Addukte, Metallsalze wie FeCl_3 , ZnCl_2 , oder Komplexsäuren oder Vorstufen von Säuren, wie Säurechloride oder Anhydride.

– Kationische Photopolymerisationsinitiatoren, wie sie beispielsweise in der WO/98/47046 oder in der DE-A-197 36 471 und DE-A-197 43 564 beschrieben sind.

5 Die vorher genannten kationischen Initiatorsysteme können alleine oder auch in Mischungen eingesetzt werden, wo-
bei die Aufzählungen beispielhaft und in keiner Weise abschließend zu verstehen sind.

Als Komponente ii) werden in den erfindungsgemäßen Adhäsivsystemen solche Moleküle verwendet, die kanonisch
härtbare und ein oder mehrfach ungesättigte Gruppen tragen. Diese Verbindungen können beispielsweise der folgenden
Strukturformel entsprechen, wobei die epoxidische Gruppe auch durch ein, oder mehrere andere kationisch polymeri-
sierbare Gruppen, wie sie beispielsweise unten (S. 10) beschrieben sind, ersetzt werden kann:



in welcher bedeuten:

20 n, m = ganze Zahlen ≥ 1 ,

R⁷ = Wasserstoff oder C₁- bis C₈-Alkyl oder -Cycloalkyl,

R^{8,9,10} = H, C₁-C₈-Alkyl oder -Cycloalkyl, wobei R₅ und R₆ miteinander kovalent verbunden sein können,

A einen zweiwerten C₁- bis C₂₅-Alkyl- oder -Cycloalkylrest, ggf. substituiert oder überbrückt mit N, O, S, Si, P oder
Halogen, oder aromatische C₆ bis C₁₂-Reste oder heterocyclische C₃ bis C₁₂-Reste mit N, O, S, P und ggf. substituiert mit

25 Halogen, oder Mischungen genannter Gruppen, wobei die epoxidische Gruppe durch eine oder mehrere andere katio-
nisch polymerisierbare Gruppen ersetzt sein kann.

Außerdem können gegebenenfalls zusätzlich kationisch härtbare Verbindungen zugemischt werden, die aus folgenden
Gruppen ausgewählt sind. Dabei ist die Aufzählung beispielhaft und nicht abschließend zu verstehen.

30 – Epoxidharze, wie sie beispielsweise in der DE-A-196 48 283 A1 beschrieben sind, insbesondere 1,3,5,7-Tetra-
kis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan.
– Spiro-ortho-carbonate, wie beispielsweise 3,9-Diethyl-3,9-dipropionyloxymethyl-1,5,7,11-tetraoxaspiro-[5.5]undecan, 2,8-Dimethyl-1,5,7,11-tetraoxaspiro-[5.5]undecan, oder 5,5-Diethyl-19-oxadispiro[1,3-dioxan-2-2'-
1,3-dioxan-5',4'-bicyclo[4.1.0]heptan, oder wie sie beispielsweise in der US-A-5 556 896 beschrieben sind, oder
35 Spiro-ortho-ester, oder Oxetane, wie sie beispielsweise in der DE-A-197 36 471 S. 3f. beschrieben sind, oder Vinyl-
ether, wie beispielsweise Alkyl- oder Cycloalkylvinylether, Ethylenglycoldivinylether, Triethylenglycoldivinyle-
ther, Glycidylvinylether oder Butandiolvinylether.

Die zuvor genannten Materialien können allein oder auch in Mischungen eingesetzt werden.

40 Außerdem können radikalisch härtende Verbindungen zugemischt werden. Typische Monomere bzw. Präpolymere,
die nach dem Radikalkettenmechanismus aushärten und in der Komponente ii) vorhanden sein können, sind Acrylate
oder Methacrylate. Geeignet sind z. B. allgemein ein- und mehrfunktionelle (Meth)acrylatmonomere. Typische Vertreter
dieser Verbindungsklasse (DE-A-43 28 960) sind Alkyl(meth)acrylate, einschließlich der Cycloalkyl(meth)acrylate,
Aralkyl(meth)acrylate und 2-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, beispielsweise Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethyl-
45 methacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Butylglycolmethacrylat, Acetylglykolmethacrylat, Triethylengly-
coldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylme-
thacrylat, Laurylmethacrylat und Hexandioidi(meth)acrylat. Verwendet werden können auch die langketigen Monomere
der US-A-3 066 112 auf der Basis von Bisphenol-A und Glycidylmethacrylat oder deren durch Addition von Isocyanaten
50 entstandene Derivate. Geeignet sind auch Verbindungen des Typs Bisphenyl-A-diethyloxy(meth)acrylat und Bisphenol-A-dipro-
pyloxy(meth)acrylat. Weiterhin können die oligoethoxylierten und oligopropoxylierten Bisphenol-A-dia-
cetyl- und -dimethacrylsäureester Verwendung finden. Gut geeignet sind außerdem die in der DE-A-28 16 823 genannten
Diacryl- und Dimethacrylsäureester des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decans und die Diacryl- und Dimeth-
55 acrylsäureester der mit 1 bis 3 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten verlängerten Verbindungen des Bis(hydro-
xymethyl)-tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]-decans. Es können auch Gemische der genannten Monomeren verwendet werden.

55 Die radikalbildenden Initiatoren, welche in der Komponente i) enthalten sind, sind in der Literatur beschrieben (z. B.
J.-P. Fouassier, Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York,
1995 oder auch J.-P. Fouassier, J. F. Rabek (Hrsg.), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol. II, Else-
vier Applied Science, London, New York, 1993). Sie können durch UV- oder sichtbares Licht aktivierbare Substanzen
60 sein, wie beispielsweise Benzoinalkylether, Benzilketale, Acylphosphinoxide oder aliphatische und aromatische 1,2-Di-
ketonverbindungen, beispielsweise Campherchinon, wobei die Katalysatoraktivität durch Zusatz von Aktivatoren, wie
tertiären Aminen oder organischen Phosphiten, in an sich bekannter Weise beschleunigt werden kann.

65 Geeignete Initiatorsysteme zur Auslösung der radikalischen Polymerisation über einen Redox-Mechanismus sind bei-
spielsweise die Systeme Peroxid/Amin, Peroxid/Barbitursäurederivate oder Peroxid/Säuren u. dergl. Bei Verwendung
solcher Initiatorsysteme ist es zweckmäßig, einen Initiator (z. B. Peroxid) und eine Katalysatorkomponente (z. B. Amin)
getrennt bereitzuhalten. Die beiden Komponenten werden dann kurz vor ihrer Anwendung miteinander homogen ver-
mischt.

Die erfindungsgemäßen Adhäsivsysteme können auch Füllstoffe, Farbstoffe, Fließmodifikatoren, Stabilisatoren, Lö-
sungsmittel, ionenabgebende Substanzen, bakterizid oder antibiotisch wirksame Substanzen, die Röntgenopazität erhö-

DE 199 37 093 A 1

hende Verbindungen oder weitere Modifikatoren enthalten.

Als Verdünnungsmittel sind bevorzugt Lösungsmittel wie Dialkylketone (z. B. Aceton, Methyl-ethylketon), Acetylacetone oder Alkohole (z. B. Ethanol, Propanol) oder auch dünnfließende polymerisierbare Substanzen wie beispielsweise 2-Hydroxyethylmethacrylat oder (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat.

Als Füllstoffe sind beispielsweise Stoffe geeignet, wie sie in üblichen Dentalmaterialien verwendet werden, besonders bevorzugt Quarz, Aerosile, hochdisperse Kieselsäuren, organische Füllstoffe oder Glas oder Mischungen dieser Stoffe oder auch solche wie sie in der DE-A-196 48 283 A1 (Seite 10, Zeile 48-59) beschrieben sind.

Bei den ionenabgebenden Substanzen sind solche bevorzugt, die die Freisetzung von Fluoridionen ermöglichen, wie beispielsweise Fluoridsalze der ersten oder zweiten Hauptgruppe, wie z. B. Natriumfluorid oder Calciumfluorid, oder komplexe Fluoridsalze, wie z. B. KZnF₃, oder wie sie in der EP-A-0 717 977 beschrieben werden, Fluorid abgebende Gläser, sowie Mischungen dieser Fluoridionenquellen.

Außerdem können zusätzlich nicht polymerisierbare Säuren enthalten sein, vorzugsweise eine Carbonsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, Schwefelsäure, Sulfinsäure, Sulfensäure, Mineralsäure, Lewissäure oder Komplexsäure.

Als bakterizid oder antibiotisch wirksame Substanzen können beispielsweise Chlorhexidin, Pyridinumsalze oder die üblichen pharmazeutischen Substanzen, wie beispielsweise β -Lactamantibiotika (Penicilline), Cephalosporine, Tetracycline, Ansamycine, Kanamycine, Chloramphenicol, Fosfomycin, antibakterielle Makrolide, Polypeptid-Antibiotika, Chemotherapeutika, wie Sulfonamide, insbesondere Taurolidin, Dihydrofolatreduktase-Hemmstoffe, Nitrofuran-Derivate oder Gyrasehemmer verwendet werden. Diese können auch so funktionalisiert sein, das sie mit in die Matrix eingebunden werden, wie beispielweise 12-Methacryloyloxydecylpiridiniumbromid.

Enthalten die adhäsiven Mischungen über die Komponenten i) und ii) hinaus Zusatzstoffe, so können diese in den Mengen von 0,1 Gew.-% bis 90 Gew.-% einzeln oder gemischt vorhanden sein, wobei die Mischung so zubereitet werden, daß sie sich mit den Komponenten i) und ii) zusammen insgesamt zu 100 Gew.-% ergänzen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben, wobei diese als Ausführungsbeispiele und in keiner Weise limitierend zu verstehen sind.

Haftmessung an Rinderzähnen durch adhäsive Befestigungen eines Füllungsmaterials

Die Überprüfung des Haftverbundes erfolgte durch einen Haftabzugsversuch an Rinderzähnen. Pro Versuch wurden 5 frisch extrahierte Rinderzähne mittels Schleifpapier soweit abgeschliffen, daß eine ausreichend große freiliegende Dentinfläche entstand. Auf diese Flächen wurden jeweils Wachsplättchen mit einem ausgestanzten Loch von 6 mm geklebt, um eine standardisierte Haftfläche zu erhalten. Dann wurde die Prüffläche in Anlehnung an das praxisübliche Vorgehen mittels einer üblichen Phosphorsäurelösung (Ätzgel Minitip[®], Fa. ESPE Dental AG, Seefeld) für 20 Sekunden angeätzt und anschließend mit Wasser abgespült. Auf die derart vorbereiteten Dentinflächen wurde eine zur vollständigen Benetzung der Prüffläche ausreichende Menge der Versuchsmischungen mit einem Microbrush 20 sec. lang eingearbeitet, kurz mit Druckluft verblasen und mittels eines Lichtpolymerisationsgerätes (Elipar Highlight[®], Fa. ESPE) für 20 Sekunden polymerisiert. Anschließend wurde das Füllungsmaterial in die Aussparungen der Wachsplättchen eingebracht und durch 40 sec. Belichtung auspolymerisiert. Das Wachsplättchen wurde entfernt und die Prüfkörper 24 h bei 36°C und 100% Luftfeuchtigkeit gelagert. Dann wurden die Prüfkörper in einem Zugversuch (Zwick Universalprüfmaschine) abgezogen.

Die dabei ermittelten Haftwerte sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Herstellung eines kationisch härtenden Füllungsmaterials

In einem Dreifingerkneter werden die folgenden Bestandteile zu einer homogenen Paste geknetet. Man verwendet auf 100 g Paste:

- 75,000 Gew.-% (75,000 g) Quarz (mittlere Korngröße 0,9 μm , wurde mit 5 Gew.-% Glycidyloxypropyltrimethoxysilan silanisiert);
- 0,525 Gew.-% (0,525 g) 4-Methylphenyl-4-isopropylphenyl-iodoniumtetakis-(penta-fluorophenyl)borat;
- 0,223 Gew.-% (0,223 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,001 Gew.-% (0,001 g) Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,001 Gew.-% (0,001 g) 2-Butoxyethyl-4-dimethylaminobenzoat;
- 12,125 Gew.-% (12,125 g) 3,4-Epoxyhexyl-3,4-epoxycyclohexan-carboxylat;
- 12,125 Gew.-% (12,125 g) 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan.

Herstellung der erfundungsgemäßen Adhäsivmischung 1

Zur Herstellung von 10 g der Adhäsivmischung 1 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt: 60

- 39,768 Gew.-% (3,977 g) 10-Methacryloyloxydecylphosphat;
- 24,315 Gew.-% (2,431 g) 2-Hydroxyethylmethacrylat;
- 1,200 Gew.-% (0,120 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,445 Gew.-% (0,045 g) Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (Fa. Merck, Darmstadt);
- 34,272 Gew.-% (3,427 g) 3,4-Epoxyhexyl-3-hydroxy-4-methacrololyoxycyclohexan-carboxylat;

DE 199 37 093 A 1

Herstellung der erfindungsgemäßen Adhäsivmischung 2

Zur Herstellung von 10 g der Adhäsivmischung 2 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

5 – 49,436 Gew.-% (4,944 g) 10-Methacryloyloxyethylphosphat;
– 14,884 Gew.-% (1,488 g) 2-Hydroxyethylmethacrylat;
– 0,594 Gew.-% (0,059 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
– 0,450 Gew.-% (0,045 g) Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (Fa. Merck, Darmstadt);
– 34,636 Gew.-% (3,464 g) UVACURE 1561 (UCB, Drogenbos, Belgien)

10

Herstellung der Vergleichsmischung 1

Zur Herstellung von 10 g der Vergleichsmischung 1 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

15 – 97,300 Gew.-% (9,730 g) 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan;
– 2,000 Gew.-% (0,200 g) Rhodorsil PI 2074 (Fa. Rhone Poulenc, Iodoniumsalz);
20 – 0,500 Gew.-% (0,050 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
– 0,200 Gew.-% (0,020 g) BEDB (Fa. Lambson);

Herstellung der Vergleichsmischung 2

25 Zur Herstellung von 10 g des Vergleichsmischung 2 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

30 – 97,300 Gew.-% (9,730 g) 3,4-Epoxyhexylmethyl-3,4-epoxycyclohexan-carboxylat;
– 2,000 Gew.-% (0,200 g) Rhodorsil PI 2074 (Fa. Rhone Poulenc, Iodoniumsalz);
– 0,500 Gew.-% (0,050 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
– 0,200 Gew.-% (0,020 g) BEDB (Fa. Lambson);

35

Herstellung der Vergleichsmischung 3

Zur Herstellung von 10 g des Vergleichsmischung 3 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

40 – 48,650 Gew.-% (4,865 g) 3,4-Epoxyhexylmethyl-3,4-epoxycyclohexan-carboxylat;
– 48,650 Gew.-% (4,865 g) 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan;
– 2,000 Gew.-% (0,200 g) Rhodorsil PI 2074 (Fa. Rhone Poulenc, Iodoniumsalz);
– 0,500 Gew.-% (0,050 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
45 – 0,200 Gew.-% (0,020 g) BEDB (Fa. Lambson);

50

55

60

65

Tabelle 1

Haftung der in den Beispielen beschriebenen Adhäsivmischungen

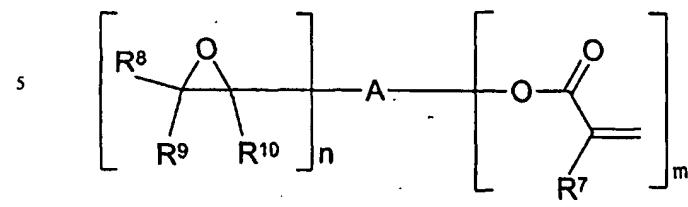
Adhäsivmischung	Füllungsmaterial	Dentinhaftung [MPa]*	
			5
			10
Adhäsivmischung 1	Kationisch härtend	3,6	15
Adhäsivmischung 1	Pertac II (ESPE Dental AG, Seefeld) (radikalisch härtend)	4,1	20
Adhäsivmischung 2	Kationisch härtend	3,7	25
Adhäsivmischung 2	Pertac II (ESPE Dental AG, Seefeld) (radikalisch härtend)	4,8	30
Vergleichsmischung 1	Kationisch härtend	0,0	35
Vergleichsmischung 1	Pertac II (ESPE Dental AG, Seefeld)	0,0	
Vergleichsmischung 2	Kationisch härtend	0,0	40
Vergleichsmischung 2	Pertac II (ESPE Dental AG, Seefeld)	0,0	45
Vergleichsmischung 3	Kationisch härtend	0,0	
Vergleichsmischung 3	Pertac II (ESPE Dental AG, Seefeld)	0,0	50

* Mittelwert aus je 5 Messungen

Patentansprüche

1. Verwendung von Adhäsivsystemen, enthaltend mindestens eine Komponente i), enthaltend mindestens ein System, das fähig ist, eine kationische Polymerisation zu starten, und ein System, das fähig ist, eine radikalische Polymerisation zu starten, und mindestens eine Komponente ii), die kationisch und radikalisch polymerisierbar ist, für die Befestigung von radikalisch und/oder kationisch härtenden Materialien auf Wasser enthaltendem Hartgewebe.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente i) 0,01 bis 94,90 Gew.-% eines Initiatorsystems enthält, das fähig ist eine kationische Polymerisation zu starten und 0,01 bis 5 Gew.-%, eines Initiatorsystems enthält, das fähig ist eine radikalische Polymerisation zu starten, und die Komponente ii) 0,1 bis 94,99 Gew.-% eines kationisch und radikalisch polymerisierbaren Materials enthält.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Materialien Dentalmaterialien und das Hartgewebe Zahn ist.
4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente ii) Verbindungen der

folgenden Formel enthält:



in welcher bedeuten:
 n, m = ganze Zahlen ≥ 1 ,
 $R^7 = H, C_1\text{-}C_8\text{-Alkyl oder -Cycloalkyl}, R^{8,9,10} = H, Me, C_1\text{-}C_8\text{-Alkyl oder -Cycloalkyl}$, wobei R_5 und R_6 miteinander kovalent verbunden sein können,

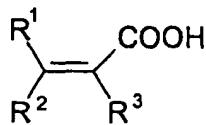
15 A einen zweiwertigen C_1 - bis C_{25} -Alkyl- oder -Cycloalkylrest, ggf. substituiert oder überbrückt mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder aromatische C_6 bis C_{12} -Reste oder heterocyclische C_3 bis C_{12} -Reste mit N, O, S, P und ggf. substituiert mit Halogen ist, oder Mischungen genannter Gruppen, wobei die epoxidische Gruppe durch eine oder mehrere andere kationisch polymerisierbare Gruppen ersetzt sein kann.

20 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls zusätzlich folgende Komponenten enthalten sind:

- iii) ein weiterer radikalischer und/oder kationischer Photopolymerisationsinitiator oder Mischungen daraus,
- iv) ein Verdünner,
- v) ein Füllstoff,
- vi) eine Fluoridionenquelle,
- vii) eine Säure, die keine Doppelbindung enthält,
- viii) ein bakterizid oder antibiotisch wirkendes Mittel.

25 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente i) ausgewählt wird aus:

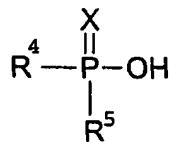
- ungesättigten Carbonsäuren der Formel:



35 worin bedeuten:

$R^1, R^2, R^3 = H, C_1\text{-}C_{25}\text{-Alkyl- oder -Cycloalkylreste}$, ggf. substituiert oder überbrückt mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder aromatische C_6 bis C_{12} -Reste oder heterocyclische C_3 bis C_{12} -Reste mit N, O, S, P und ggf. substituiert mit Halogen,

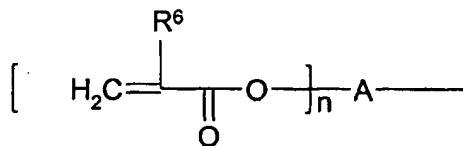
40 – ethylenisch ungesättigte Phosphorsäureester oder Phosphonsäureester der Formel:



50 in welcher bedeuten:

$X = O, S,$

R^4 und R^5 unabhängig voneinander H, OH oder C_1 - bis C_{25} -Alkyl- oder -Cycloalkylreste, ggf. substituiert oder überbrückt mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder aromatische C_6 bis C_{12} -Reste oder heterocyclische C_3 bis C_{12} -Reste mit N, O, S, P und ggf. substituiert mit Halogen, oder substituiert mit Acrylsäureestern, oder einen Rest der Formel



60 worin R^6 Wasserstoff oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeutet und n eine ganze Zahl ≥ 1 ist,

A einen zweiwertigen C_1 - bis C_{25} -Alkyl- oder -Cycloalkylrest, ggf. substituiert oder überbrückt mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder aromatische C_6 bis C_{12} -Reste oder heterocyclische C_3 bis C_{12} -Reste mit N, O, S, P und ggf. substituiert mit Halogen, bedeutet,

65 mit der Maßgabe, daß der R^6 enthaltende Rest mindestens einmal vorhanden ist.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung verwendet wird, bestehend aus:

Komponente i)

DE 199 37 093 A 1

Komponente ii)

eine beliebige Mischung der Komponenten iii) bis viii), wobei aber mindestens eine dieser Komponenten enthalten sein muß.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung durch Zufuhr von elektromagnetischer Strahlung polymerisiert wird, vorzugsweise durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von 350 bis 1000 nm. 5

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar nach dem Aufbringen der Mischung die Zahnharzsubstanz mit kationisch und/oder radikalisch polymerisbarem Material überschichtet wird.

10. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß vor Aufbringen des Adhäsivsystems die Zahnharzsubstanz nicht geätzt wird. 10

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -